



TITLE:

Atmospheric behaviors and control measures of persistent organic pollutants: case studies on polybrominated diphenyl ethers and pentachlorophenol(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Nguyen, Thanh Dien

CITATION:

Nguyen, Thanh Dien. Atmospheric behaviors and control measures of persistent organic pollutants: case studies on polybrominated diphenyl ethers and pentachlorophenol. 京都大学, 2016, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2016-09-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k19986>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開; 許諾条件により本文は2017-12-31に公開; 許諾条件により要約は2017-09-23に公開

京都大学	博士（工学）	氏名	Nguyen Thanh Dien
論文題目	Atmospheric behaviors and control measures of persistent organic pollutants: case studies on polybrominated diphenyl ethers and pentachlorophenol（残留性有機汚染物質の大気挙動と制御方策：ポリ臭素化ジフェニルエーテルとペンタクロロフェノールの事例研究）		
<p>（論文内容の要旨）</p> <p>残留性、生物濃縮性、毒性、長距離移動性を有する残留性有機汚染物質（Persistent Organic Pollutants: POPs）に関するストックホルム条約では、ポリ臭素化ジフェニルエーテル（PBDEs）やペンタクロロフェノール（PCP）などが新規規制対象物質として指定されつつある。これら物質による環境リスクを防ぐために、条約では、地球規模でのモニタリング、排出インベントリの整備、利用可能な最善技術・環境のための最善慣行（BAT&BEP）のガイドライン制定、などに取り組んでいる。本研究では、これらに寄与することを目的として、PBDEsを対象に、大気モニタリングデータの解析に基づく大気中での挙動ならびに発生源特性の把握、PBDE含有製品のマテリアルフロー分析による将来の排出量予測、PCPを対象とした分解処理技術の開発を行っており、その研究成果を5章に纏めている。</p> <p>第1章は、緒論であり、研究背景として POPs の特性と課題についてまとめ、本研究の目的を述べている。</p> <p>第2章では、PBDEs の大気環境中での挙動把握に向けて、環境省による 2009 年から 2012 年までの全国約 40 地点での大気中 PBDEs データを対象に、統計解析を実施している。大気中 PBDE 濃度の異性体組成は、BDE-209 が 87～97% と大半を占め、次いで BDE-47 が 1-7% でこれに続き、BDE-99, BDE-183 が 1～2% 程度であった。観測データにおいては、少量（BDE-47 で 7%）から多量（BDE-183 で 63%）の不検出データが含まれており、これに対処するため、トービットモデルを使用した。トービットモデルにおいては、大気中 PBDE 異性体濃度の対数値を目的変数とし、観測年・人口密度の対数・降水量の対数・気温の逆数・大気混合層高さの対数を説明変数とし、観測地点に関するランダム効果を持つパネルデータ分析モデルとして定式化した。経年変化としては統計的に有意に減少傾向にあり、BDE-47, -99, -183 において年率 -20%、-24%、-23%の減少と推定された。BDE-209 については年率 -7%と他の異性体よりも減少が緩やかと推定され、商用 PBDE 製剤の消費動向を反映すると考察した。人口密度は全ての異性体と正の相関が認められた。降水量とは負の相関があり、分子量の大きい異性体ほど降雨による大気からの除去効果が大きく、既存の知見と整合した。</p>			

気温の効果は低臭素化物と高臭素化物とで異なり、BDE-47 および BDE-99 では気温の上昇とともに大気中濃度は上昇するが、BDE-183, BDE-209 では気温の上昇とともに大気中濃度は減少すると推定した。前者の結果は、揮発による排出を反映すると考えた。大気混合層高さは、BDE-47, -99, -183 の大気中濃度と統計的に有意に ($p<0.01$) 負の相関を示した。一方、BDE-209 の大気中濃度と大気混合層高さには有意な相関は認められなかった ($p=0.258$)。この結果は、BDE-47, -99, -183 においては大気混合層境界高さの上昇による希釈効果が働くが、BDE-209 では希釈の影響を受けにくいことを示すと解釈し、この現象の説明として、BDE-209 においては大気中で粗大粒子に多く分配しており上空まで至る割合が少なく、排出メカニズムとして製品からの揮発よりも製品の摩耗による粗大粒子の排出が主要であると推察している。

第3章では、PBDE の最大の大気発生源と目される、PBDE 含有製品ストックに着目し、商用 PBDE 製剤別 (PentaBDEs、OctaBDEs、DecaBDE) の日本国内の需要統計と、PBDE 使用製品の寿命分布をもとに、使用中のストック量の推移を推計している。また、従来通りの需要減少を想定した BaU シナリオと 2020 年以降の DecaBDE を生産停止とした対策シナリオとでの PBDE ストック量の推移を比較し、対策効果を評価している。寿命分布はワイブル分布とし、形状パラメータ・規模パラメータに様々な値を用いたいずれのケースにおいても、2009 年から 2012 年にかけて PBDE のストック量は減少傾向を示し、その減少速度は、PentaBDEs が OctaBDEs より速いか同程度で、DecaBDE が最も遅かった。これは、大気中濃度のトービットモデルによる解析での経年変化の傾向と整合していた。2013 年に約 28,000 トンと推定された DecaBDE ストック量は、BaU シナリオにおいては 2040 年時点でも 1,900 トンが残ると推定されたのに対し、対策シナリオでは、ほぼゼロとなると推定している。

第4章では、PCP 汚染土壌の修復技術として、0 価鉄、パラジウム、微生物を平均 10 nm に造粒した BioCAT による処理能力を評価している。PCP 汚染模擬土壌 1 kg あたり BioCAT 600 mg を適用した 21 日後の PCP 除去率は 90%を達成し、脱塩素化率は 70%であった。PCP の脱塩素化生成物の処理土壌中での濃度推移より、BioCAT による段階的な脱塩素化反応を確認している。

第5章は、結論であり、本論文で得られた成果について要約している。また、今後の研究の展望として、途上国などの観測データが十分でない地域においては、環境動態モデルの積極的な利用やパッシブサンプラーなどの簡易サンプリング手法の適用が有望としている。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、PBDEs を対象に大気モニタリングデータの解析に基づく大気中での挙動ならびに発生源特性の把握、PBDE 含有製品のマテリアルフロー分析による将来の排出量予測、PCP を対象とした分解処理技術の開発を行ったものであり、その研究成果の概要は以下のとおりである。

1. PBDEs の大気中での挙動について、環境省による 2009 年から 2012 年までの全国約 40 地点での大気中 PBDEs データを対象に、統計解析を実施した。統計モデルとして、不検出データの扱いに優れた トービットモデルを用い、気温、降水量、大気混合層高さ、人口密度、測定年度が PBDE 濃度に与える影響を、異性体別に求めた。残留性有機汚染化合物の大気中濃度に対する大気混合層高さの影響の解析は、これまで数回の測定に基づく小規模な調査しか行われておらず、大規模な統計解析は世界初の試みである。また、その規模を生かし、BDE-47, BDE-99, BDE-183 においては大気混合層高さが大きいほど希釈により PBDE 濃度が減少するのに対し、BDE-209 においてはその影響が小さいことを明らかにした。この結果より、BDE-209 は、大気中で粗大粒子に多く分配しており上空まで至る割合が少なく、排出メカニズムとして製品からの揮発よりも製品の摩耗による粗大粒子の排出が主要であると推察した。

2. PBDEs のマテリアルフロー分析について、1985 年から 2013 年までの PentaBDEs、OctaBDEs、DecaBDE の国内需要量推移ならびに、最終製品の寿命関数を用いて、PBDEs スtock量を推定した。2009 年から 2012 年にかけてのStock量はいずれも単調減少しており、その減少速度は、PentaBDEs > OctaBDEs > DecaBDE の順であった。この結果は、大気中濃度の減少速度と整合していた。また、DecaBDE が 2020 年以降生産停止となったケースと現状推移ケースとでの排出量を予測し、その削減効果を確認した。

3. PCP の分解処理技術の開発について、0 価鉄、パラジウム、微生物を平均 10 nm に造粒した BioCAT による、PCP 汚染土壌に対する PCP 除去特性を明らかにした。BioCAT は PCP を脱塩素化することをラボ実験により示し、中間生成物の測定によって脱塩素化経路を推察した。

以上、本論文は、その知見は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 28 年 8 月 22 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第 14 条第 2 項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。